

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 30 octobre 1998 (30.10.98)	Référence du dossier du déposant ou du mandataire oa97050/CD
Demande internationale no PCT/FR98/00423	Date de priorité (jour/mois/année) 14 mars 1997 (14.03.97)
Date du dépôt international (jour/mois/année) 04 mars 1998 (04.03.98)	
Déposant DUPUIS, Christine	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

26 septembre 1998 (26.09.98)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

B. Fitzgerald

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

DNI

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

4

Applicant's or agent's file reference OA97050/CD	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR98/00423	International filing date (day/month/year) 04 March 1998 (04.03.1998)	Priority date (day/month/year) 14 March 1997 (14.03.1997)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A61K 7/06		
Applicant L'OREAL		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 26 September 1998 (26.09.1998)	Date of completion of this report 15 December 1998 (15.12.1998)
Name and mailing address of the IPEA/EP European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465	Authorized officer Telephone No. 49-89-2399-0

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR98/00423

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-18, as originally filed,

pages _____, filed with the demand,

pages _____, filed with the letter of _____,

pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-17, as originally filed,

Nos. _____, as amended under Article 19,

Nos. _____, filed with the demand,

Nos. _____, filed with the letter of _____,

Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,

sheets/fig _____, filed with the demand,

sheets/fig _____, filed with the letter of _____,

sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 98/00423

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

PCT Article 33(2): A topical composition (Claims 1 to 10), a device (Claims 11 to 15) and a corresponding method for the cosmetic treatment of the skin (Claims 16 and 17) are not disclosed in the prior art. The subject matter of Claims 1 to 17 is considered novel.

PCT Article 33(3): The closest prior art is represented by document WO 95/33436. However, in fact none of the documents addresses the problem of vigorous agitation which is avoided by using the composition according to the present application. This solution (choice of viscosity within a certain range for creating the optimum conditions in the distributor head) was not obvious to a person skilled in the art. Consequently, the subject matter of Claims 1 to 17 is considered to involve an inventive step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 0a97050/CD	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 98/ 00423	Date du dépôt international (jour/mois/année) 04/03/1998	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 14/03/1997
Déposant L'OREAL et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

- ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).
- ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).
- ☐ La demande internationale contient la divulgation d'un **listage de séquence de nucléotides ou d'acides aminés** et la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage de séquence
 - ☐ déposé avec la demande internationale
 - ☐ fourni par le déposant séparément de la demande internationale
 - ☐ sans être accompagnée d'une déclaration selon laquelle il n'inclut pas d'éléments allant au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée.
 - ☐ transcrit par l'administration
- En ce qui concerne le titre, ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
 - ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:
- En ce qui concerne l'abrégé,
 - ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
 - ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.
- La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la suivante:
 - Figure n° ☐ suggérée par le déposant.
 - ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
 - ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☒ Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/06 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 95 33436 A (EASTMAN CHEM CO) 14 décembre 1995 voir le document en entier ---	1-17
A	WO 95 33437 A (EASTMAN CHEM CO) 14 décembre 1995 voir le document en entier ---	1-17
A	WO 95 00105 A (EASTMAN CHEM CO) 5 janvier 1995 voir le document en entier ---	1-17
A	US 4 300 580 A (O'NEILL GEORGE J ET AL) 17 novembre 1981 voir le document en entier ---	1-17
-/--		



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 août 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/08/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 551 748 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 21 juillet 1993 voir le document en entier -----	1-17
A	EP 0 551 749 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 21 juillet 1993 voir le document en entier -----	1-17

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

REC'D 1 7 DEC 1998

WIPO

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire OA97050/CD	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR98/00423	Date du dépôt international (jour/mois/année) 04/03/1998	Date de priorité (jour/mois/année) 14/03/1997
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB A61K7/06		
Déposant L'OREAL et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 26/09/1998	Date d'achèvement du présent rapport 1 5. 12. 98
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office européen des brevets D-80298 Munich Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Fonctionnaire autorisé Uhl, M N° de téléphone (+49-89) 2399-8654 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/00423

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

Description, pages:

1-18 version initiale

Revendications, N°:

1-17 version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-17
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-17
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-17
	Non : Revendications

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/00423

2. Citations et explications

voir feuille séparée

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Ad V

Art. 33(2) PCT: Une Composition topique (rev.1-10), un dispositif (rev.11-15) et un procédé de traitement cosmétique de la peau correspondant (rev.16-17) ne sont pas divulgués dans l'état de la technique. L'objet de revendication 1 - 17 est considéré comme nouveau.

Art. 33(3) PCT: L'état de la technique le plus proche est représenté par le document WO 95/33436. Mais en fait, aucun des documents s'adresse au problème de l'agitation vigoureuse qui est évitée à l'aide de la composition selon la présente demande. Cette résolution (choix de la viscosité dans une certaine portée pour créer les conditions optimales dans le tête de distribution) n'était pas évidente pour l'homme du métier. En conséquence, le sujet des revendications 1 à 17 est considéré comme impliquant une activité inventive.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International patent classification⁶: A61K 7/06, 7/48	A1	(11) International publication number: WO 98/41184 (43) International publication date: 24 September 1998 (24.09.98)
(21) International application number: PCT/FR98/00423 (22) International filing date: 4 March 1998 (04.03.98) (30) Data relating to the priority: 97/03,118 14 March 1997 (14.03.97) FR (71) Applicant (for all designated States except US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (US only): Christine DUPUIS, [FR/FR]; 14, rue Seveste, F-75018 Paris (FR). (74) Representative: Laurent MISZPUTEN; L'Oréal IPD, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).		(81) Designated states: CA, JP, KR, US, European Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Published With the International Search Report. Before expiry of the period provided for amending the claims, will be republished if such amendments are received. [stamp]

As printed

(54) Title: VAPORIZABLE GELLED COMPOSITION**(54) Titre:** COMPOSITION GELIFIEE VAPORISABLE**(57) Abstract**

The invention concerns a vaporizable composition consisting of an aqueous gel comprising a hydrophile gelling substance, the gel having the following rheological profile: an initial viscosity V_0 between 3000 and 50000 Pa.s, said initial viscosity V_0 being stable up to a shear stress C_1 ; a viscosity V_2 after a shear stress C_2 for which the ratio V_0/V_2 is not less than 1000; the difference $C_2 - C_1$ is not more than 100 Pa. The invention also concerns a device consisting of a container containing the above cosmetic composition and means for dispensing said composition, in particular, a spray bottle or aerosol device.

(57) Abrégé

La présente invention concerne une composition vaporisable constituée par un gel aqueux comprenant un matériau gélifiant hydrophile, le gel présentant le profil rhéologique suivant: une viscosité initiale V_0 comprise entre 3000 et 50000 Pa.s, ladite viscosité initiale V_0 étant stable jusqu'à une contrainte de cisaillement C_1 , une viscosité V_2 après cisaillement à une contrainte C_2 pour laquelle le rapport V_0/V_2 est supérieur ou égal à 1000, la différence $C_2 - C_1$ étant inférieure ou égale à 100 Pa. L'invention concerne également un dispositif constitué par un récipient contenant la composition cosmétique ci-dessus et un moyen de distribution de ladite composition, plus particulièrement un flacon pompe ou un dispositif aérosol.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VAPORIZABLE GELLED COMPOSITION

The present invention relates to a novel vaporizable topical composition consisting of an aqueous gel comprising a specific hydrophilic gelling material. The invention also relates to a device consisting of a container containing the above cosmetic composition and a means for distributing the said composition, more particularly a pump-dispenser bottle or an aerosol device.

To prepare aerosols which are vaporizable in all positions, expensive specific devices are currently used, involving complex mechanical solutions such as specific valves or systems of pockets which are relatively impractical to implement.

The Applicant has now found that by using a gel which has a specific rheological profile, it is possible to obtain a gelled composition which can be vaporized by standard pump-dispenser bottle and aerosol equipment in all positions.

Common gelling materials, such as guar gums, the Carbopols® sold by the company Goodrich, Sepigel® 305 sold by the company SEPPIC, or thickeners of latex type, such as the Acrysols® sold by the company Rohm & Haas, or Viscoatex® 538 sold by the company Coatex, give gels which do not have the rheological profile of the gels according to the invention and thus cannot be vaporized.

It is also known practice to use alumina to

THIS PAGE BLANK (USPTO)

obtain vaporizable, so-called "rheofluidizing" gels (WO 94/16808). However, as with all gels of this type described in the prior art, it is necessary to shake the bottle containing the composition vigorously in order to fluidize it and make its vaporization possible.

The gels which have the specific rheological profile according to the invention are a solution to the problems outlined above.

The present invention thus relates to a composition consisting of an aqueous gel comprising a hydrophilic gelling material, the said gel having the following rheological profile:

- an initial viscosity V_0 of between 3000 and 50,000 Pa.s, the said initial viscosity V_0 being stable up to a shear strain C_1 ,
- a viscosity V_2 after shear at a strain C_2 for which the ratio V_0/V_2 is greater than or equal to 1000,
- the difference C_2-C_1 being less than or equal to 100 Pa.

The gel has an initial viscosity which is stable, i.e. constant at low shear strains, such that the composition can be handled without resulting in a substantial change in its viscosity. This stability of the initial viscosity is expressed by a value of the viscosity of the gel, V_1 , measured at the shear strain C_1 close to V_0 . It is understood that this proximity should be assessed with regard to the fall in viscosity

THIS PAGE BLANK (USPTO)

after shear. Advantageously, the ratio V_0/V_1 is less than or equal to 2.

The shear strain C_1 is characteristic of the force required to obtain fluidization of the gel, in particular allowing its vaporization. This strain C_1 is preferably greater than or equal to 50 Pa. A person skilled in the art will know how to determine the value which this strain should not exceed, as a function of the use which he or she intends to make of the composition according to the invention.

For use in a device allowing its vaporization, the maximum shear strain values C_1 can be illustrated below as a function of the vaporization device.

When the means for distributing the composition according to the invention is a pump-dispenser bottle, the maximum shear strain value C_1 is preferably less than or equal to 150 Pa.

When the means for distributing the composition according to the invention is an aerosol device, the maximum shear strain value C_1 is preferably less than or equal to 200 Pa.

It is understood according to the text hereinabove and hereinbelow that the various viscosity and strain values are measured once the gel has been formed. Before carrying out the viscosity and rheological profile measurements on the gel, it should be ensured that the gel has formed correctly and is

THIS PAGE BLANK (USPTO)

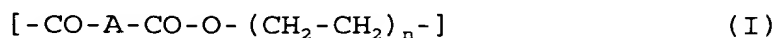
stable. It is thus advisable to wait at least 24 hours after preparation of the gel.

Preferably, the falls in viscosity induced by shear on the gel are not immediately reversible, i.e. the material does not break under high strain and remains homogeneous when it has reached its lowest viscosity.

The hydrophilic gelling material according to the invention consists of any gelling material which can form a gel or a composition having the appearance of a gel and having the rheological profile according to the invention.

According to one preferred embodiment of the invention, the hydrophilic gelling material is a hydrophilic gelling polymer. Hydrophilic gelling polymers which are useful according to the invention are, in particular, sulphone polyesters with a weight-average molecular mass of less than 20,000, preferably less than 15,000.

Such polymers can be, more particularly, water-soluble or water-dispersible terephthalic copolyester oligomers essentially comprising dicarboxylate repeating units of formula (I):



in which

A represents a 1,4-phenylene, sulpho-1,3-phenylene and optionally 1,3-phenylene group,

n ranges from 1 to 4,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

at least 35 mol% of the said units of formula (I) being units of formula (I) for which A represents a 1,4-phenylene group and n is equal to 1,

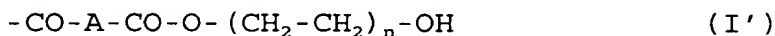
at least 7 mol% of the said units of formula (I) being units of formula (I) for which A represents a sulpho-1,3-phenylene group,

the weight-average molecular mass of the said copolyester oligomers being less than 20,000, preferably less than 15,000.

Preferably, at least 40 mol%, more preferably between 40 and 90 mol%, of the units of formula (I) are units of formula (I) for which A represents a 1,4-phenylene group and n is equal to 1.

Preferably, at least 10 mol%, more preferably between 10 mol% and 25 mol%, of the units of formula (I) are units of formula (I) for which A represents a sulpho-1,3-phenylene group.

The ends of the chains of the said copolyester oligomers can be similar or different and can be represented essentially by the groups of formula (I'):



in which A and n are defined above.

The said oligomers can also have at the chain ends, and in smaller amounts, groups of formulae



in which formulae A is defined above and R represents a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C₁-C₄ alkyl group.

When A represents a sulpho-1,3-phenylene group, it is more particularly an alkali metal sulphonate, in particular sodium or potassium sulphonate, or an ammonium or lower mono-, di-, tri- or tetraalkylammonium sulphonate. According to the invention, the term lower alkylammonium is preferably understood to refer to an ammonium in which the alkyl radical(s) is(are) lower alkyls, preferably C₁-C₆ alkyls. Preferably, it is a sodium sulphonate.

The copolyester oligomer can optionally comprise up to 20 mol%, preferably up to 5 mol%, of units of formula (I) for which A represents a 1,3-phenylene group.

According to a preferred embodiment of the invention, the above copolyester oligomer has a weight-average molecular mass of between 5000 and 14,000, more preferably of between 8000 and 10,000.

The weight-average molecular masses are measured by gel permeation chromatography in dimethylacetamide containing 10⁻² N of LiBr, at 100°C. The results are expressed in polystyrene equivalents.

The said copolyester oligomers can be obtained by the usual molten-route, solvent-route or interface-route processes for preparing polyesters, these processes involving

• esterification reactions of diacids and of diols and polycondensation

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- transesterification reactions of diesters and of diols and polycondensation

- autocondensation reactions of hydroxy acids

- Schotten-Baumann reactions using diols and acid chlorides and polycondensation

- polymerization reactions of lactones

while controlling the minimum content of units of formula (I) for which A represents a 1,4-phenylene group and n is equal to 1, which are similar on the basis of the initial stoichiometric ratios of the various monomers and on the basis of the control of the side reactions.

A particularly advantageous mode of preparation is that by molten-route transesterification/polycondensation and/or esterification/polycondensation using a transesterification and/or esterification catalyst.

The control of the structure is obtained by controlling the minimum content of units of formula (I) for which A represents a 1,4-phenylene group and n is equal to 1, which are similar on the basis of the initial stoichiometric ratios of the various diacid and/or diester and diol monomers and on the basis of the use of an etherification-limiting agent, it being possible for this limiting agent to be a basic compound such as aliphatic or aromatic amines, or an alkali-metal or alkaline-earth metal hydroxide or acetate.

The control of the molecular mass is obtained

THIS PAGE BLANK (USPTO)

in a manner which is known to those skilled in the art, by achieving a suitable compromise between pressure, temperature and time.

The novel terephthalic copolyester oligomers
5 which form the subject of the invention can be prepared by esterification and/or transesterification/polycondensation of a monomer composition based:

- on terephthalic (Tp) acid, anhydride or diester
- on sulphoisophthalic (SIp) acid, anhydride or
10 diester

- optionally on isophthalic (Ip) acid, anhydride or diester, and

- on ethylene glycol (EG)

in relative amounts corresponding to

15 * an $(SIp)/[(Tp)+(SIp)+(Ip)]$ molar ratio of at least 7/100, preferably of at least 10/100, most particularly of from 10/100 to 25/100

* an $(Ip)/[(Tp)+(SIp)+(Ip)]$ molar ratio of not more than 20/100, preferably of not more than 5/100

20 * an $(EG)/[(Tp)+(SIp)+(Ip)]$ molar ratio of from 2/1 to 3/1

in the presence of an esterification and/or transesterification catalyst and an etherification-limiting agent.

25 The terephthalic (Tp) monomer is preferably used in the form of a lower diester ($di(C_1-C_4)alkyl$ diester), preferably the dimethyl diester.

The sulphoisophthalic (SIp) monomer is

THIS PAGE BLANK (USPTO)

preferably used in the form of an alkali metal
sulphonate (in particular sodium sulphonate) of a lower
(C₁-C₄ alkyl), preferably methyl, diester. Sodium
dimethyl 5-oxysulphonylisophthalate may be mentioned
5 most particularly.

The optional isophthalic (Ip) monomer is
preferably used in the form of isophthalic acid.

When all of the "diacid" monomers are used in
the form of diesters, the transesterification
10 (exchange) operation between these "diacid" monomers
and ethylene glycol is carried out at a temperature
above or equal to 130°C, preferably of about 140 to
220°C and most particularly of about 180 to 220°C; at
this temperature, the methanol (in the preferred case
15 of the dimethyl diesters) formed is preferably removed
from the reaction medium by distillation.

This exchange operation is carried out in the
presence of a metallic transesterification catalyst and
an etherification-limiting agent. The said catalyst is
20 preferably a metal carboxylate, such as manganese
acetate, zinc acetate, cobalt acetate or calcium
acetate, or an organic or inorganic titanate such as
butyl titanate, nitrilo-2,2',2"-triethyl titanate (or
titanium aminotriethanolate which also acts as
25 etherification-limiting agent) or calcium titanate. The
preferred catalysts are the organic titanates; they are
used in amounts of at least about 0.001% by weight,
expressed as titanium, preferably from about 0.002% to

THIS PAGE BLANK (USPTO)

0.02% by weight of titanium relative to the weight of reactants present.

The etherification-limiting agent can be a basic compound such as aliphatic or aromatic amines (triethanolamine, guanidine carbonate, dimethylaniline, naphthylamine, etc.) or an alkali-metal or alkaline-earth metal hydroxide or acetate (sodium or potassium acetate, sodium benzoate, etc.). It is generally used in an amount from about 0.001% to 0.05% relative to the weight of reactants present.

The duration of the exchange operation is from 1 to 4 hours; it is generally from about 2 to 3 hours.

When more than 90% of the theoretical amount of methanol has been distilled off, the excess polyol is removed by bringing the temperature of the reaction medium to 230°C.

The polycondensation operation is preferably carried out at a temperature of about 230 to 280°C, preferably of about 240 to 260°C, in another reactor brought beforehand to this temperature and gradually placed under vacuum down to a pressure which may be as low as 10 Pa; a pressure reduction down to about 10 millibar lasts for about 40 minutes.

The polycondensation operation takes place with removal of polyol molecules, this operation being stopped when the motor torque of the stirrer shaft indicates a value equivalent to about 0.5 to

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5 newton.metres for a temperature of 250°C of the reaction mass and a stirring speed of 80 revolutions/minute of an anchor-shaped spindle in a 7.5 litre reactor. The vacuum is then broken with 5 nitrogen and the polymer is poured into a mould; after cooling, the polymer is ground.

When one of the "diacid" monomers is present in the form of diacid or anhydride and the other(s) is(are) in the form of diester(s), the said copolyester 10 oligomers are obtained by first carrying out a transesterification operation of the diester monomers with ethylene glycol under the conditions described above, followed by an esterification operation in the medium of the diacid or anhydride monomer with ethylene 15 glycol, and then polycondensation under the conditions described above, the total amount of ethylene glycol being divided between the two operations (transesterification and esterification).

If necessary, the esterification operation is 20 carried out by adding, to the reaction medium resulting from the transesterification operation, monomer in diacid or anhydride form and ethylene glycol placed in suspension beforehand, at a temperature corresponding to that at the end of the exchange; the introduction 25 period is about 1 hour.

This esterification operation is carried out at a temperature of about 230 to 280°C, preferably of about 250 to 260°C, in the presence of a catalyst of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the same type as the transesterification catalyst, and an etherification-limiting agent.

The operation is carried out in the presence of the same types of catalyst and of etherification-
5 limiting agent as those used in the transesterification operation, and in the same proportions.

The reaction is carried out with removal of water, which is removed from the reactor at the same time as the excess polyol.

10 This type of preparation process is described in particular in patent application WO 95/32997 (Rhône-Poulenc Chimie).

Preferably, the composition according to the invention comprises between 0.5 and 15% by weight,
15 relative to the total weight of the composition, of hydrophilic gelling material, more preferably between 2 and 10% by weight.

The composition according to the invention is a cosmetic composition which can be applied to the
20 skin, mucous membranes, the hair or superficial body growths.

The composition according to the invention consists of an aqueous gel which can also comprise a fatty phase. The fatty phase can comprise volatile or
25 non-volatile oils, or waxes which are common in cosmetics, of animal, plant, mineral or synthetic origin, alone or as mixtures, in particular volatile or non-volatile silicone oils, in particular

THIS PAGE BLANK (USPTO)

polysiloxanes. In this case, the fatty phase can be dispersed in the gel, in particular in the form of an emulsion of oil-in-water type. The amount of fatty phase in the compositions according to the invention is preferably less than or equal to 10% by weight relative to the total weight of the composition, more preferably less than or equal to 5% by weight.

The composition according to the invention can comprise additives and/or active agents that are common in cosmetics, it being understood that a person skilled in the art will know how to determine the amounts of these additives and active agents which may be added to the composition according to the invention so as not to adversely affect the rheological profile of the gel constituting it.

The common cosmetic additives are, in particular, fragrances, dyes, odour absorbers, additives for stabilizing the composition, such as preserving agents, UVA and/or UVB screening agents, hydrophilic and/or lipophilic antioxidants, chelating agents, etc. The amounts of these various adjuvants are those used conventionally in the field considered, and, for example, from 0.01 to 5% by weight relative to the total weight of the composition. Depending on their nature, these adjuvants can be introduced into the aqueous phase or into the fatty phase when the composition also comprises a fatty phase.

The composition according to the invention

THIS PAGE BLANK (USPTO)

can also comprise hydrophilic and/or lipophilic active agents that are common in cosmetics, in particular anti-free-radical agents, alpha- or beta-hydroxy acids, UVA and/or UVB screening agents, ceramides, 5 antidandruff agents such as octopirox or zinc pyrithione, antiacne agents such as retinoic acid or benzoyl peroxide, agents for combating hair loss such as minoxidil, antifungal or antiseptic agents, etc. It can also comprise electrolytes, more particularly 10 strontium, magnesium or manganese salts, such as, for example, strontium chloride.

Needless to say, the composition according to the invention will not comprise any constituents liable to impair the specific rheological properties of the 15 aqueous gel constituting it.

The composition according to the invention is preferably a topical, cosmetic or pharmaceutical composition, intended to be applied to the skin, mucous membranes, the hair or superficial body growths.

20 It can be used for all the usual dermocosmetic uses, and in particular as a body hygiene composition, as a hair composition, as a make-up composition or as a care composition. This composition is preferably intended to be applied to the hair.

25 For use as a hair composition, owing to the specific rheological properties of the gel constituting it, the composition according to the invention affords a good styling effect and discipline to the hairstyle.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

In order to obtain a fixing effect or to improve the styling and disentangling effect, a fixing material or a conditioning material can be added to the composition according to the invention. These fixing or
5 conditioning materials can be used in amounts of between 0.01 and 15% by weight relative to the total weight of the composition, preferably between 0.1 and 8% by weight.

The composition according to the invention
10 can also comprise haircare active agents and/or sheen-enhancing agents and/or hair dyes. These active agents and/or hair agents can be used in amounts of between 0.01 and 20% by weight relative to the total weight of the composition according to the invention.

15 The fixing materials which are useful according to the invention consist essentially of at least one fixing polymer, alone or in combination with common cosmetic additives, for example plasticizers, or neutralizing agents. According to the invention, any
20 known fixing polymer per se can be used. It is possible in particular to use a fixing polymer chosen from anionic, cationic, amphoteric and nonionic polymers and mixtures thereof. If necessary, the anionic or amphoteric fixing polymers can be partially or totally
25 neutralized. The neutralizing agents are, for example, sodium hydroxide, potassium hydroxide, 2-amino-2-methyl-1-propanol, monoethanolamine, triethanolamine or triisopropanolamine, and inorganic or organic acids

THIS PAGE BLANK (USPTO)

such as hydrochloric acid or citric acid. The fixing polymers can be used in solubilized form or in the form of dispersions of solid polymer particles.

The cationic fixing polymers which can be
5 used according to the present invention are preferably chosen from polymers comprising primary, secondary, tertiary and/or quaternary amine groups forming part of the polymer chain or directly connected thereto, and having a molecular weight of between 500 and about
10 5,000,000 and preferably between 1000 and 3,000,000.

The anionic fixing polymers generally used are polymers comprising groups derived from carboxylic, sulphonic or phosphoric acid and have a weight-average molecular weight of between about 500 and 5,000,000.
15 Such polymers are described in particular in the patents and patent applications DE 2,330,956, FR 1,222,944, FR 1,564,110, FR 1,580,545, FR 2,198,719, FR 2,265,782, FR 2,265,781, FR 2,350,384, FR 2,357,241, FR 2,439,798, GB 839,805, LU 75370, LU 75371,
20 US 2,047,398, US 2,723,248, US 2,102,113 and US 4,128,631. They are chosen in particular from the products sold under the names Versicol® E or K by the company Allied Colloid, Amerhold® DR 25 by the company Amerchol, Quadramer® by the company American Cyanamid,
25 Aristoflex® A, Luviflex® VBM 70, Luvimer® 100 P or MAEX or MAE, Ultrahold® and Ultrahold® Strong by the company BASF, Cosmedia® Polymer HSP 1180 by the company Henkel, Reten® 421, 423 or 425 by the company Hercules;

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Acrylidone® LM, Gantrez® AN or ES and Advantage® CP by the company ISP, Flexan® 500, Flexan® 130 and Resins 28-29-30, 26-13-14 or 28-13-10 by the company National Starch, Acudyne® 255 by the company Rohm & Haas,
5 Eudragit® L by the company Rohm Pharma and Stepanhold® Extra by the company Stepan, or the crotonic acid/vinyl acetate/vinyl t-butylbenzoate copolymer from the company Chimex.

The amphoteric fixing polymers which can be
10 used in accordance with the invention are described in particular in the patents FR 1,400,366 and US 3,836,537. They are chosen in particular from the products referred to by the CTFA (4th edition, 1991) name of octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl
15 methacrylate copolymer and those sold under the names Amphomer®, Amphomer® LV 71 or Lovocryl® 47 by the company National Starch, Diaformer® Z301 by the company Sandoz and Evalsan® by the company Jan Dekker.

The conditioning materials which are useful
20 according to the invention consist essentially of the conditioning materials which are common in cosmetics. They are chosen in particular from cationic surfactants, anionic or nonionic or cationic or amphoteric polymers, proteins, protein hydrolysates,
25 ceramides, pseudoceramides, fatty acids containing linear or branched C₁₆-C₄₀ chains such as 18-methyleicosanoic acid, and silicones which may be linear or branched, organomodified or otherwise,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

volatile or non-volatile and soluble or insoluble in the medium, and mixtures thereof.

The conditioners of cationic polymer type which are useful according to the invention can be
5 chosen from all those already known per se as improving the cosmetic properties of the hair, i.e., in particular, those described in patent applications EP 0,337,354, FR 2,270,846, FR 2,383,660, FR 2,598,611, FR 2,470,596 and FR 2,519,863. Among all the cationic
10 polymers which can be used in the context of the present invention, it is preferred to use quaternary cellulose ether derivatives such as the products sold under the name JR 400® by the company Union Carbide Corporation, or under the name Celquat® L 200 by the
15 company National Starch, cyclopolymers, in particular diallyldimethylammonium salt homopolymers and copolymers of diallyldimethylammonium salt and of acrylamide, in particular the chlorides, sold under the names Merquat® 100, Merquat® 550 and Merquat® S by the
20 company Merck, cationic polysaccharides and more particularly the guar gums modified with 2,3-epoxy-propyltrimethylammonium chloride which are sold, for example, under the name Jaguar C13S® by the company Meyhall.

25 Among the sheen-enhancing agents, mention may be made of non-volatile arylsilicones, in particular polyalkylarylsiloxanes such as the phenylsilicone sold under the name DC 556 by the company Dow Corning, or

THIS PAGE BLANK (USPTO)

diphenyldimethicone sold under the name Mirasil® DPDM by the company Rhône-Poulenc.

Among the hair dyes which may be mentioned in particular are direct dyes. Among those conventionally used, mention may be made of nitrobenzene dyes, such as nitrophenylenediamines, nitrodiphenylamines, nitroanilines, nitrophenol ethers, nitrophenols or nitropyridines, anthraquinone dyes, monoazo or diazo dyes, triarylmethane dyes, azine dyes, acridine dyes and xanthene dyes or alternatively metalliferous dyes. These direct dyes, in salified or base form, are generally present in the composition according to the invention in proportions which can range from about 0.001 to about 10%, and preferably from about 0.05 to about 5%, by weight relative to the total weight of the composition.

The composition according to the invention is preferably intended to be vaporized.

The present invention thus also relates to a device consisting of a container containing a composition as defined above and a means for distributing the said composition.

According to the invention, a distinction may be made between devices of the pump-dispenser bottle type, for which the means for distributing the cosmetic composition is a pump, and aerosol devices, for which the cosmetic composition also comprises a suitable amount of propellant, the product being distributed by

THIS PAGE BLANK (USPTO)

means of an appropriate distribution valve system controlled by a distribution head, itself comprising a nozzle via which the aerosol composition is vaporized.

The propellant consists of the compressed or
5 liquefied gases usually used for the preparation of aerosol compositions. Compressed air, carbon dioxide or nitrogen, or alternatively a gas which is soluble or insoluble in the composition, such as dimethyl ether, halogenated or non-halogenated hydrocarbons and
10 mixtures thereof, will preferably be used.

The amount of propellant in the cosmetic composition will be sufficient to allow distribution of the composition. It will advantageously be between 20 and 50% by weight relative to the total weight of the
15 composition.

The present invention also relates to the cosmetic use of a composition as defined above.

Lastly, the invention relates to a cosmetic treatment process for the skin, mucous membranes or
20 superficial body growths, in which the composition as defined above is applied to the skin, mucous membranes or superficial body growths. The composition is preferably applied by means of the device according to the invention.

25 The examples below illustrate the invention without, however, limiting its scope. The percentages of the constituents in the various compositions in the examples are expressed on a weight basis relative to

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the total weight of the composition. The expression "am" means active material.

Example 1 Preparation of a terephthalic copolyester oligomer

5 The following reactants are introduced into a 7.5 litre stainless-steel reactor fitted with an anchor-shaped stirrer rotating at 80 rev/min, connected to a Kyowa torsion meter, a jacket for circulating a heat-exchange liquid, and a distillation column
10 controlled by an electrovalve:

- 11.47 mol of dimethyl terephthalate
- 2.53 mol of sodium dimethyl sulphonate
- 39.16 mol of ethylene glycol
- 54 ppm by weight of titanium, in the form of

15 titanium aminotriethanolate as catalyst and etherification-limiting agent.

The mixture is preheated to 180°C. It is then brought to a temperature of 220°C over about 130 minutes, in order to distil off more than 90% of
20 the theoretical amount of methanol.

The reaction mixture is then brought to 230°C over 30 minutes. When the reaction mass has reached this temperature, a suspension having the composition below is introduced over 60 minutes, still at 230°C:

25 - 0.5 mol of isophthalic acid
 - 2.36 mol of terephthalic acid
 - 8 mol of ethylene glycol.

The reaction mass is then brought to a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

temperature of 250°C over 60 minutes.

During the period of introduction of the mixture and during the period of heating up to 250°C, a mixture of water and ethylene glycol are distilled off without retrogradation.

The reaction mixture is then transferred into an autoclave preheated to 250°C and is then placed under a reduced pressure of 100 millibar over 22 minutes. After 2 minutes under these temperature and pressure conditions, the reaction mass is cast and cooled.

The copolyester obtained has the structural characteristics described in Table 1 in which:

* "mol% of diacid units" corresponds to the content, in %, of each diacid or diester used relative to the sum total of diacids or diesters used.

"Tp" means: terephthalic unit

"Ip" means: isophthalic unit

"SIp" means: sulphoisophthalic unit

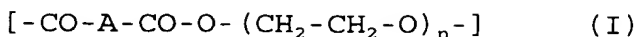
* The characteristics of the "glycol" part of the copolyesters are obtained by methanolysis of the products at 190°C for 16 hours, followed by analysis by the gas chromatography technique and assaying by internal calibration.

- "mol% of diol units" corresponds to the content, in %, of oxyethylene units "G", di(oxyethylene) units "2G", tri(oxyethylene) units "3G" and tetra(oxyethylene) units "4G", relative to the sum

THIS PAGE BLANK (USPTO)

total of diol units.

* "%GT/Σ units" corresponds to the mol% of units of formula (I)



5 where A is 1,4-phenylene and $n = 1$

relative to the sum total of units of formula (I)

where A is 1,4-phenylene, sulpho-1,3-phenylene and optionally 1,3-phenylene and n ranges from 1 to 4

"%GT/Σ units" is calculated by the following formula:

$$10 \quad \% \text{GT}/\Sigma \text{ units} = (\text{mol\% of Tp units}) \times (\text{mol\% of G units})/100$$

* The molar mass of the polyesters (Mw) is determined by gel permeation chromatography (GPC) in 100% DMAc/LiBr, the results being given in polystyrene
15 equivalents.

	mol% of the diacid units	
	Tp	82
	Ip	3
	Slp	15
20	%GT/Σ units	46.5
	mol% of the diol units	
	G	56.8
	2G	30.7
	3G	10
25	4G	2.5
	Mw	8000

Example 2 Rheological profile of a gel containing 8% of the oligomer of Example 1

An aqueous gel is prepared by mixing
30 together, without heating, 8% of the oligomer of Example 1 and the remainder to 100% of demineralized

THIS PAGE BLANK (USPTO)

water. The fluid gel obtained is poured into a mould and left to stand for 24 hours. After setting to a solid, the rheological profile of the gel obtained is measured:

5	Initial viscosity V_0 :	30,000 Pa.s
	Shear strain C_1 :	80 Pa
	Viscosity V_2 at a strain C_2 of 105 Pa:	30 Pa.s

Example 3 Styling spray in a pump-dispenser bottle

10 The procedure of Example 2 is repeated with the following constituents:

Oligomer of Example 1	5% am
PVP/PA (65/35) copolymer	2% am
Water	qs 100%

15 The gel obtained is then packaged in a device consisting of a container and a means of diffusion of pump-dispenser type, sold by the company Coster under the reference MS P 200 Nozzle V06203.

The composition is diffused without
20 difficulty by vaporization, to be applied onto the hair.

Example 4 Conditioning spray in a pump-dispenser bottle

The procedure of Example 2 is repeated with the following constituents:

25	Oligomer of Example 1	5% am
	Polyquaternium 4 (sold under the name Celquat® L200 by the company National Starch)	2% am

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Water qs 100%

The gel obtained is then packaged in a device consisting of a container and a means of diffusion of pump-dispenser type, sold by the company Coster under the reference MS P 200 Nozzle V06203.

The composition is diffused without difficulty by vaporization, to be applied onto the hair.

Example 5 Conditioning spray in a pump-dispenser bottle

The procedure of Example 2 is repeated with the following constituents:

Oligomer of Example 1 5% am

Polyaminosiloxane (sold under the name

DC 939 by the company Dow Corning 2% am

Water qs 100%

The gel obtained is then packaged in a device consisting of a container and a means of diffusion of pump-dispenser type, sold by the company Coster under the reference MS P 200 Nozzle V06203.

The composition is diffused without difficulty by vaporization, to be applied onto the hair.

Example 6 Aerosol spray

The procedure of Example 2 is repeated with the following constituents:

Oligomer of Example 1 5% am

Demineralized water 67%

Dimethyl ether qs 100%

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The gel obtained is then packaged in a device consisting of a container and a means of diffusion of aerosol type, itself consisting of a valve of reference number C21326002 from the company Precision and a push-
5 button of reference number 31696440AD87 from the company Precision.

The composition is diffused without difficulty by vaporization, to be applied onto the hair.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

CLAIMS

1. Topical composition consisting of an aqueous gel comprising a hydrophilic gelling material, the said gel having the following rheological profile:

- 5 - an initial viscosity V_0 of between 3000 and 50,000 Pa.s, the said initial viscosity V_0 being stable up to a shear strain C_1 ,
- a viscosity V_2 after shear at a strain C_2 for which the ratio V_0/V_2 is greater than or equal to 1000,
10 - the difference $C_2 - C_1$ being less than or equal to 100 Pa.

2. Composition according to Claim 1, characterized in that the gel has a viscosity V_1 measured at the shear strain C_1 , the ratio V_0/V_1 being
15 less than or equal to 2.

3. Composition according to either of Claims 1 and 2, characterized in that the shear strain C_1 is greater than or equal to 50 Pa.

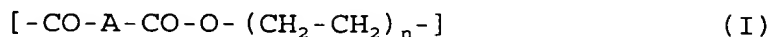
4. Composition according to one of Claims 1
20 to 3, characterized in that the falls in viscosity induced by the shear on the gel are not immediately reversible.

5. Composition according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the hydrophilic gelling
25 material is a hydrophilic gelling polymer.

6. Composition according to Claim 5, characterized in that the hydrophilic gelling polymer is a water-soluble or water-dispersible terephthalic

THIS PAGE BLANK (USPTO)

copolyester oligomer essentially comprising
dicarboxylate repeating units of formula (I):



in which

5 A represents a 1,4-phenylene, sulpho-1,3-phenylene
and optionally 1,3-phenylene group,

n ranges from 1 to 4,

at least 35 mol%, preferably at least 40 mol%,
more preferably between 40 and 90 mol% of the said
10 units of formula (I) being units of formula (I) for
which A represents a 1,4-phenylene group and n is equal
to 1,

at least 7 mol%, preferably at least 10 mol%, more
preferably between 10 and 25 mol% of the said units of
15 formula (I) being units of formula (I) for which A
represents a sulpho-1,3-phenylene group,

the weight-average molecular mass of the said
copolyester oligomer being less than 20,000, preferably
less than 15,000.

20 7. Composition according to Claim 6,
characterized in that the copolyester oligomer has a
weight-average molecular mass of between 5000 and
14,000, more preferably of between 8000 and 10,000.

8. Composition according to one of Claims 1
25 to 7, characterized in that it comprises between 0.5
and 15% by weight, relative to the total weight of the
composition, of hydrophilic gelling material, more
preferably between 2 and 10% by weight.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

9. Composition according to one of Claims 1 to 8, characterized in that it is a hair composition.

10. Composition according to Claim 9, characterized in that it comprises a fixing material
5 and/or a conditioning material and/or active agents for haircare and/or sheen-enhancing agents and/or hair dyes.

11. Device consisting of a container containing a composition according to one of Claims 1
10 to 10 and a means for distributing the said composition.

12. Device according to Claim 11, characterized in that the means for distributing the cosmetic composition is a pump-dispenser.

15 13. Device according to Claim 11, characterized in that the cosmetic composition also comprises a suitable amount of propellant, the product being distributed by means of an appropriate distribution valve system controlled by a distribution
20 head, itself comprising a nozzle via which the aerosol composition is vaporized.

14. Device according to Claim 13, characterized in that the propellant consists of a compressed or liquefied gas chosen in particular from
25 compressed air, carbon dioxide or nitrogen, or alternatively a gas which is soluble or insoluble in the composition, such as dimethyl ether, halogenated or non-halogenated hydrocarbons, and mixtures thereof.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

15. Device according to either of Claims 13 and 14, characterized in that the amount of propellant is between 20 and 50% by weight relative to the total weight of the composition.

5 16. Cosmetic treatment process for the skin, mucous membranes or superficial body growths, in which the composition according to one of Claims 1 to 10 is applied to the skin, mucous membranes or superficial body growths.

10 17. Process according to Claim 16, characterized in that the composition is applied by means of a device according to one of Claims 11 to 15.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In .ational Application No
PCT/FR 98/00423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/06 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 33436 A (EASTMAN CHEM CO) 14 December 1995 see the whole document ---	1-17
A	WO 95 33437 A (EASTMAN CHEM CO) 14 December 1995 see the whole document ---	1-17
A	WO 95 00105 A (EASTMAN CHEM CO) 5 January 1995 see the whole document ---	1-17
A	US 4 300 580 A (O'NEILL GEORGE J ET AL) 17 November 1981 see the whole document ---	1-17
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 August 1998

Date of mailing of the international search report

18/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In .ational Application No

PCT/FR 98/00423

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 551 748 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 21 July 1993 see the whole document -----	1-17
A	EP 0 551 749 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 21 July 1993 see the whole document -----	1-17

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. National Application No

PCT/FR 98/00423

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9533436	A	14-12-1995	US 5662893 A	02-09-1997
			AU 2553895 A	04-01-1996
			CA 2191606 A	14-12-1995
			CN 1156959 A	13-08-1997
			EP 0754025 A	22-01-1997
			JP 10501226 T	03-02-1998
WO 9533437	A	14-12-1995	US 5674479 A	07-10-1997
			AU 2594295 A	04-01-1996
			CA 2190746 A	14-12-1995
			CN 1149825 A	14-05-1997
			EP 0762866 A	19-03-1997
			JP 10501227 T	03-02-1998
WO 9500105	A	05-01-1995	AU 671924 B	12-09-1996
			AU 7172094 A	17-01-1995
			CA 2165991 A	05-01-1995
			DE 69405745 D	23-10-1997
			DE 69405745 T	08-01-1998
			EP 0705093 A	10-04-1996
			JP 8511803 T	10-12-1996
			US 5662893 A	02-09-1997
			US 5674479 A	07-10-1997
			US 5660816 A	26-08-1997
US 4300580	A	17-11-1981	NONE	
EP 0551748	A	21-07-1993	US 5266308 A	30-11-1993
			AT 156007 T	15-08-1997
			AU 666687 B	22-02-1996
			AU 3029892 A	24-06-1993
			BR 9205093 A	22-06-1993
			CA 2085640 A,C	21-06-1993
			DE 69221282 D	04-09-1997
			DE 69221282 T	22-01-1998
			ES 2104858 T	16-10-1997
			JP 2073323 C	25-07-1996
			JP 5255051 A	05-10-1993
			JP 7094371 B	11-10-1995
			KR 9611566 B	24-08-1996

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00423

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0551748 A		ZA 9209852 A	20-06-1994
EP 0551749 A	21-07-1993	AT 156697 T	15-08-1997
		AU 652303 B	18-08-1994
		AU 3030092 A	24-06-1993
		BR 9205094 A	22-06-1993
		CA 2085641 A	21-06-1993
		DE 69221600 D	18-09-1997
		DE 69221600 T	18-12-1997
		ES 2104859 T	16-10-1997
		JP 2571744 B	16-01-1997
		JP 5255050 A	05-10-1993
		KR 9616191 B	06-12-1996
		ZA 9209853 A	20-06-1994

THIS PAGE BLANK (USPTO)



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/06, 7/48	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/41184 (43) Date de publication internationale: 24 septembre 1998 (24.09.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00423</p> <p>(22) Date de dépôt international: 4 mars 1998 (04.03.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/03118 14 mars 1997 (14.03.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): DUPUIS, Christine [FR/FR]; 14, rue Seveste, F-75018 Paris (FR).</p> <p>(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: CA, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
<p>(54) Title: VAPORIZABLE GELLED COMPOSITION</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION GELIFIEE VAPORISABLE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a vaporizable composition consisting of an aqueous gel comprising a hydrophile gelling substance, the gel having the following rheological profile: an initial viscosity V_0 between 3000 and 50000 Pa's, said initial viscosity V_0 being stable up to a shear stress C_1; a viscosity V_2 after a shear stress C_2 for which the ratio V_0/V_2 is not less than 1000; the difference C_2-C_1 is not more than 100 Pa. The invention also concerns a device consisting of a container containing the above cosmetic composition and means for dispensing said composition, in particular, a spray bottle or aerosol device.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne une composition vaporisable constituée par un gel aqueux comprenant un matériau gélifiant hydrophile, le gel présentant le profil rhéologique suivant: une viscosité initiale V_0 comprise entre 3000 et 50000 Pa.s, ladite viscosité initiale V_0 étant stable jusqu'à une contrainte de cisaillement C_1, une viscosité V_2 après cisaillement à une contrainte C_2 pour laquelle le rapport V_0/V_2 est supérieur ou égal à 1000, la différence C_2-C_1 étant inférieure ou égale à 100 Pa. L'invention concerne également un dispositif constitué par un récipient contenant la composition cosmétique ci-dessus et un moyen de distribution de ladite composition, plus particulièrement un flacon pompe ou un dispositif aérosol.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION GELIFIEE VAPORISABLE

La présente invention concerne une nouvelle composition topique vaporisable constituée par un gel aqueux comprenant un matériau gélifiant hydrophile particulier. L'invention concerne également un dispositif constitué
5 par un récipient contenant la composition cosmétique ci-dessus et un moyen de distribution de ladite composition, plus particulièrement un flacon pompe ou un dispositif aérosol.

Pour préparer des aérosols vaporisables dans toutes les positions
10 on emploie actuellement des dispositifs particuliers coûteux, impliquant des solutions mécaniques complexes telles que des valves spécifiques ou des systèmes de poches dont la mise en oeuvre est peu pratique.

La Demanderesse a maintenant trouvé qu'en employant un gel présentant un profil rhéologique particulier, il était possible d'obtenir une
15 composition gélifiée vaporisable par des équipements classiques, flacons pompes et aérosols, dans toutes les positions.

Les matériaux gélifiants usuels, comme les gommes de guar, les Carbopols® commercialisés par la Société GOODRICH, le Sepigel® 305 commercialisé par la Société SEPIC, ou les épaississants de type latex,
20 comme les Acrysols® commercialisés par la Société ROHM & HAAS, ou le Viscoatex® 538 commercialisé par la société COATEX, conduisent à des gels ne présentant pas le profil rhéologique des gels selon l'invention et ne peuvent donc pas être vaporisés.

Il est en outre connu d'employer de l'alumine pour obtenir des
25 gels dits « rhéofluidifiants » vaporisables (WO 94/16808). Toutefois, comme tous les gels de ce type décrits dans l'état de la technique, il est nécessaire d'agiter vigoureusement le flacon contenant la composition pour la fluidifier et rendre possible sa vaporisation.

les gels présentant le profil rhéologique particulier selon l'invention
30 sont une solution aux problèmes exposés ci-dessus.

La présente invention concerne donc une composition constituée par un gel aqueux comprenant un matériau gélifiant hydrophile, le dit gel

présentant le profil rhéologique suivant:

- une viscosité initiale V_0 comprise entre 3000 et 50000 Pa.s, la dite viscosité initiale V_0 étant stable jusqu'à une contrainte de cisaillement C_1 ,
- une viscosité V_2 après cisaillement à une contrainte C_2 pour laquelle le rapport V_0/V_2 est supérieur ou égal à 1000,
- la différence C_2-C_1 étant inférieure ou égale à 100 Pa.

Le gel a une viscosité initiale stable, c'est à dire constante sous de faibles contraintes de cisaillement de manière que la composition puisse être manipulée sans entraîner de modification importante de sa viscosité. Cette stabilité de la viscosité initiale est exprimée par une valeur de la viscosité du gel V_1 mesurée à la contrainte de cisaillement C_1 proche de V_0 . Il est entendu que cette proximité doit être appréciée au regard de la chute de viscosité après cisaillement. De manière avantageuse, le rapport V_0/V_1 est inférieur ou égal à 2.

La contrainte de cisaillement C_1 est caractéristique de la force nécessaire pour obtenir une fluidification du gel, permettant en particulier sa vaporisation. De manière préférentielle, cette contrainte C_1 est supérieure ou égale à 50 Pa. L'homme du métier saura déterminer la valeur que ne devra pas dépasser cette contrainte en fonction de l'usage qu'il entend faire de la composition selon l'invention.

Pour une utilisation dans un dispositif permettant sa vaporisation, on peut illustrer ci-dessous les valeurs maximum de contrainte de cisaillement C_1 en fonction du dispositif de vaporisation.

Lorsque le moyen de distribution de la composition selon l'invention est un flacon pompe, la valeur maximum de contrainte de cisaillement C_1 est de préférence inférieure ou égale à 150 Pa.

Lorsque le moyen de distribution de la composition selon l'invention est un dispositif aérosol, la valeur maximum de contrainte de cisaillement C_1 est de préférence inférieure ou égale à 200 Pa.

Il est entendu selon ci-dessus et ci-après que les différentes valeurs de viscosité et de contrainte sont mesurées une fois le gel formé. Avant d'effectuer les mesures de viscosité et de profil rhéologique du gel, il convient de s'assurer que le gel soit bien formé et stable. Il convient donc d'attendre au

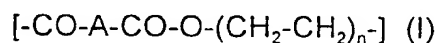
moins 24 heures après la préparation du gel.

De manière préférentielle, les chutes de viscosité induites par le cisaillement sur le gel ne sont pas immédiatement réversibles, c'est à dire que le matériau ne se casse pas sous forte contrainte et reste homogène lorsqu'il a
5 atteint sa viscosité la plus faible.

Le matériau gélifiant hydrophile selon l'invention est constitué par tout matériau gélifiant susceptible de former un gel ou une composition ayant l'apparence d'un gel et présentant le profil rhéologique selon l'invention.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le
10 matériau gélifiant hydrophile est un polymère gélifiant hydrophile. Des polymères gélifiants hydrophiles utiles selon l'invention sont en particulier des polyesters sulfonés de masse moléculaire en poids inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000.

De tels polymères peuvent être plus particulièrement des
15 oligomères copolyesters terephthaliques hydrosolubles ou hydrodispersables comprenant essentiellement des motifs répétitifs dicarboxylates de formule (I):



dans laquelle

A représente un groupement 1,4-phénylène, sulfo-1,3-phénylène et
20 éventuellement 1,3-phénylène,

n va de 1 à 4,

au moins 35 % en mole desdits motifs de formule (I) étant des motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement 1,4-phénylène et n est égal à 1,

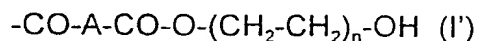
25 au moins 7 % en mole desdits motifs de formule (I) étant des motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement sulfo-1,3-phénylène,

la masse moléculaire en poids desdits oligomères copolyesters étant inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000.

De manière préférentielle, au moins 40 % en mole, plus
30 préférentiellement entre 40 et 90 % en mole des motifs de formule (I) sont des motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement 1,4-phénylène et n est égal à 1.

De préférence, au moins 10 % en mole, plus préférentiellement entre 10 % et 25 % en mole des motifs de formule (I) sont des motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement sulfo-1,3-phénylène.

Les extrémités des chaînes desdits oligomères copolyesters peuvent être semblables ou différentes et représentées essentiellement par les groupements de formule (I'):



dans laquelle A et n sont définis ci-dessus.

Lesdits oligomères peuvent également présenter en extrémités de chaîne, et ce en quantités mineures des groupements de formules



formules dans lesquelles A est défini ci-dessus et R représente un groupement alkyle en C₁-C₄.

Lorsque A représente un groupement sulfo-1,3-phénylène, il s'agit plus particulièrement d'un sulfonate de métaux alcalins, notamment sodium ou potassium, ou d'un sulfonate d'ammonium ou de mono-, di-, tri- ou tétra-alkylammonium inférieur. Par alkylammonium inférieur, on entend de préférence selon l'invention un ammonium dont le ou les radicaux alkyles sont des alkyles inférieurs, de préférence en C₁-C₆. De manière préférentielle, il s'agit d'un sulfonate de sodium.

L'oligomère copolyester peut comprendre éventuellement jusqu'à 20 % en mole, de préférence jusqu'à 5 % en mole de motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement 1,3-phénylène.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, l'oligomère copolyester ci-dessus a une masse moléculaire en poids comprise entre 5 000 et 14 000, plus préférentiellement comprise entre 8 000 et 10 000.

Les masses moléculaires en poids sont mesurées par chromatographie par perméation de gel dans le diméthylacétamide contenant 10⁻² N de LiBr, à 100°C. Les résultats sont exprimés en équivalents polystyrène.

Lesdits oligomères copolyesters peuvent être obtenus par les procédés usuels de préparation des polyesters par voie fondue, voie solvant ou

voie interfaciale, procédés faisant intervenir des réactions

- . d'estérification de diacides et de diols et polycondensation
- . de transestérification de diesters et de diols et polycondensation
- . d'autocondensation d'hydroxyacides

5 . de Schotten-Baumann par mise en oeuvre de diols et de chlorures d'acide et polycondensation

- . de polymérisation de lactones

en contrôlant la teneur minimum en motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement 1,4-phénylène et n est égal à 1, semblables par les
10 rapports stoechiométriques initiaux des différents monomères et par la maîtrise des réactions secondaires.

Un mode de préparation particulièrement intéressant est celui par transestérification / polycondensation et / ou d'estérification / polycondensation par voie fondue à l'aide d'un catalyseur de transestérification et/ou
15 estérification.

La maîtrise de la structure est obtenue par contrôle de la teneur minimum en motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement 1,4-phénylène et n est égal à 1, semblables par les rapports stoechiométriques initiaux des différents monomères diacides et/ou diesters et diol et par mise en
20 oeuvre d'un agent limiteur d'éthérification, agent limiteur qui peut être un composé basique tel que les amines aliphatiques ou aromatiques ou un hydroxyde ou acétate de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Le contrôle de la masse moléculaire est obtenu d'une manière connue de l'homme du métier, par compromis adéquat entre la pression, la
25 température et le temps.

Les nouveaux oligomères copolyesters téréphtaliques faisant l'objet de l'invention peuvent être préparés par estérification et/ou transestérification / polycondensation d'une composition monomère à base:

- d'acide, anhydride ou diester téréphtalique (Tp)
- 30 - d'acide, anhydride ou diester sulfoisophtalique (Slp)
- éventuellement d'acide, anhydride ou diester isophtalique (Ip)
- et d'éthylène glycol (EG)

selon des quantités relatives correspondant à

* un rapport molaire (Slp) / [(Tp)+(Slp)+(Ip)] d'au moins 7/100, de préférence d'au moins 10/100, tout particulièrement de 10/100 à 25/100

* un rapport molaire (Ip) / [(Tp)+(Slp)+(Ip)] de 20/100 au plus, de préférence de 5/100 au plus

* un rapport molaire (EG) / [(Tp)+(Slp)+(Ip)] de 2/1 à 3/1.

en présence d'un catalyseur d'estérification et/ou transestérification et d'un limiteur de d'éthérification.

Le monomère téréphtalique (Tp) est de préférence mis en oeuvre sous la forme de diester inférieur (diester de dialkyle en C₁-C₄), de diméthyle de préférence.

Le monomère sulfoisophtalique (Slp) est de préférence mis en oeuvre sous la forme d'un sulfonate de métal alcalin (sodium notamment) de diester inférieur (d'alkyle en C₁-C₄), de méthyle de préférence. On peut citer tout particulièrement le sodio-oxysulfonyl-5 isophtalate de diméthyle.

Le monomère isophtalique (Ip) éventuel est de préférence mis en oeuvre sous la forme d'acide isophtalique.

Lorsque tous les monomères "diacides" sont mis en oeuvre sous la forme d'un diesters, l'opération de transestérification (interéchange) entre ces monomères "diacides" et l'éthylène glycol est effectuée à une température supérieure ou égale à 130°C, de préférence de l'ordre 140 à 220°C et tout particulièrement de l'ordre de 180 à 220°C ; à cette température le méthanol (cas préférentiel des diesters méthyliques) formé est éliminé du milieu réactionnel de préférence par distillation.

Cette opération d'interéchange est réalisée en présence d'un catalyseur de transestérification métallique et d'un limiteur d'éthérification. Ledit catalyseur est de préférence un carboxylate métallique, tel que l'acétate de manganèse, l'acétate de zinc, l'acétate de cobalt ou l'acétate de calcium, ou d'un titanate organique ou minéral, tel que le titanate de butyle, le titanate de nitrilo-2,2',2''-triéthyle (ou aminotriéthanolate de titane jouant en outre le rôle de limiteur d'éthérification) ou le titanate de calcium. Les catalyseurs préférés sont les titanates organiques ; ils sont mis en oeuvre en quantités de l'ordre d'au

moins 0,001% en poids exprimé en titane, de préférence de l'ordre de 0,002% à 0,02% en poids de titane par rapport au poids de réactifs présents.

L'agent limiteur d'éthérification peut être un composé basique tel que les amines aliphatiques ou aromatiques (triéthanolamine, carbonate de guanidine, diméthylaniline, naphtylamine ...) ou un hydroxyde ou acétate de métaux alcalins ou alcalino-terreux (acétate de sodium, potassium, benzoate de sodium ...). Il est mis en oeuvre généralement en quantité de l'ordre de 0,001% à 0,05% par rapport au poids de réactifs présents.

La durée de l'opération d'interéchange est de 1 à 4 heures ; elle est généralement de l'ordre de 2 à 3 heures.

Lorsque plus de 90% de la quantité théorique de méthanol a été distillée, le polyol excédentaire est éliminé en portant la température du milieu réactionnel à 230°C.

L'opération de polycondensation est de préférence réalisée à une température de l'ordre de 230 à 280°C, de préférence de l'ordre de 240 à 260°C, dans un autre réacteur préalablement porté à cette température et progressivement mis sous vide jusqu'à une pression qui peut aller jusqu'à 10 Pa ; une réduction de pression jusqu'à 10 millibar environ dure de l'ordre de 40 minutes.

L'opération de polycondensation se déroule avec élimination de molécules de polyol, cette opération est stoppée lorsque le couple moteur de l'arbre d'agitation indique une valeur équivalente à environ 0,5 à 5 mètres.newton pour une température de 250°C de la masse réactionnelle et une vitesse d'agitation de 80 tours / minute d'un mobile en forme d'ancre dans un réacteur de 7,5 litres. Le vide est ensuite cassé à l'azote, et le polymère est coulé dans une lingotière ; après refroidissement, le polymère est broyé.

Lorsque l'un des monomères "diacides" est présent sous forme diacide ou anhydride et le ou les autres sous forme de diester(s), lesdits oligomères copolyesters sont obtenus en réalisant d'abord une opération de transestérification des monomères diesters avec de l'éthylène glycol dans les conditions ci-dessus décrites, suivie d'une opération d'estérification dans le milieu du monomère diacide ou anhydride avec de l'éthylène glycol, puis

polycondensation dans les conditions décrites ci-dessus, la quantité totale d'éthylène glycol étant répartie entre les deux opérations (transestérification et estérification):

Si nécessaire, l'opération d'estérification est réalisée par ajout
5 dans le milieu réactionnel résultant de l'opération de transestérification, du monomère sous forme diacide ou anhydride et d'éthylène glycol préalablement mis en suspension, à une température correspondant à celle de la fin de la température d'interéchange ; la période d'introduction est de l'ordre de 1 heure.

Cette opération d'estérification est réalisée à une température de
10 l'ordre de 230 à 280°C, de préférence de l'ordre de 250 à 260°C, en présence d'un catalyseur du même type que celui de transestérification et d'un agent limiteur d'éthérification.

L'opération est réalisée en présence des mêmes types de catalyseur et de limiteur d'éthérification que ceux mis en oeuvre lors de
15 l'opération de transestérification, et ce dans les mêmes proportions.

La réaction s'effectue avec élimination d'eau qui est soutirée du réacteur en même temps que le polyol en excès.

Ce type de procédé de préparation est notamment décrit dans la demande de brevet WO 95/32997 (RHONE-POULENC CHIMIE).

20 De manière préférentielle, la composition selon l'invention comprend entre 0,5 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition de matériau gélifiant hydrophile, plus préférentiellement entre 2 et 10 % en poids.

La composition selon l'invention est une composition cosmétique
25 pouvant être appliquée sur la peau, les muqueuses, les cheveux ou les phanères.

La composition selon l'invention est constituée par un gel aqueux pouvant comprendre en outre une phase grasse. La phase grasse peut comprendre des huiles, volatiles ou non, ou cires usuelles en cosmétique,
30 d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, seules ou en mélanges, notamment des huiles de silicone volatiles ou non, en particulier des polysiloxanes. Dans ce cas, la phase grasse peut être dispersée dans le gel,

en particulier sous la forme d'une émulsion de type huile dans eau. La quantité de phase grasse dans les compositions selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, plus préférentiellement inférieure ou égale à 5 % en poids.

5 La composition selon l'invention peut comprendre des additifs et/ou des actifs usuels en cosmétique, étant entendu que l'homme du métier saura déterminer les quantités de ces additifs et actifs susceptibles d'être ajoutés à la composition selon l'invention de manière à ne pas altérer le profil rhéologique du gel la constituant.

10 Les additifs usuels en cosmétique sont en particulier des parfums, des colorants, des absorbeurs d'odeur, des additifs assurant la stabilité de la composition comme des conservateurs, des filtres U.V.A et/ou U.V.B., des antioxydants hydrophiles et/ou lipophiles, des chélatants, etc. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine
15 considéré, et par exemple de 0,01 à 5 % en poids du poids total de la composition. Ces adjuvants, selon leur nature, peuvent être introduits dans la phase aqueuse ou dans la phase grasse lorsque la composition comprend également une phase grasse.

La composition selon l'invention peut également comprendre des actifs
20 usuels en cosmétique, hydrophiles et/ou lipophiles, en particulier des agents anti-radicaux libres, des alpha- ou bêta-hydroxyacides, des des filtres U.V.A et/ou U.V.B., des céramides, des agents antipelliculaires comme l'octopirox ou la pyrithione de zinc, des agents antiacnéiques comme l'acide rétinoïque ou le peroxyde de benzoyle, des agents anti-chute des cheveux comme le minoxidil,
25 des agents antifongiques ou antiseptiques, etc. Elle peut en outre comprendre des électrolytes, plus particulièrement des sels de strontium, de magnésium ou de maganèse, comme par exemple le chlorure de strontium.

Bien entendu, la composition selon l'invention ne comprendra pas de
30 constituants susceptibles d'altérer les propriétés rhéologiques spécifiques du gel aqueux la constituant.

La composition selon l'invention est de manière préférentielle une composition topique, cosmétique ou pharmaceutique, destinée à être appliquée

sur la peau, les muqueuses, les cheveux ou les phanères.

Elle peut être employée pour toutes les utilisations dermo-cosmétiques usuelles, et notamment comme composition d'hygiène corporelle, comme composition capillaire, comme composition de maquillage ou comme
5 composition de soin. De manière préférentielle, cette composition est destinée à être appliquée sur les cheveux.

Pour une utilisation comme composition capillaire, la composition selon l'invention, du fait des propriétés rhéologiques spécifiques du gel la constituant, apporte un bon effet coiffant et de la discipline dans la coiffure.

10 Pour obtenir un effet fixant ou améliorer l'effet coiffant et démêlant, on peut ajouter à la composition selon l'invention un matériau fixant ou un matériau conditionneur. Ces matériaux fixants ou conditionneurs peuvent être employés dans des quantités comprises entre 0,01 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,1 et 8 % en
15 poids.

La composition selon l'invention peut également comprendre des actifs pour le soin des cheveux et/ou des agents de renfort de brillance et/ou des agents de coloration des capillaire. Ces actifs et/ou agents capillaires peuvent être employés dans des quantités comprises entre 0,01 et 20 % en
20 poids par rapport au poids total de la composition selon l'invention.

Les matériaux fixants utiles selon l'invention sont essentiellement constitués par au moins un polymère fixant, seul ou en combinaison avec des additifs cosmétiques usuels, par exemple des plastifiants, ou des agents neutralisants. Selon l'invention, on peut utiliser tout polymère fixant connu en
25 soi. On peut utiliser en particulier un polymère fixant choisi parmi les polymères anioniques, cationiques, amphotères, non ioniques et leurs mélanges. Les polymères fixants anioniques ou amphotères peuvent être si nécessaire neutralisés partiellement ou totalement. Les agents de neutralisation sont par exemple la soude, la potasse, l'amino-2 méthyl-2 propanol-1, la
30 monoéthanolamine, la triéthanolamine ou la triisopropanolamine, les acides minéraux ou organiques tels que l'acide chlorhydrique ou l'acide citrique. Les polymères fixants peuvent être utilisés sous forme solubilisée ou sous forme de

dispersions de particules solides de polymère.

Les polymères fixants cationiques utilisables selon la présente invention sont de préférence choisis parmi les polymères comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire faisant
5 partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci, et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et environ 5.000.000 et de préférence entre 1000 et 3.000.000.

Les polymères fixants anioniques généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique,
10 sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire moyen en poids compris entre environ 500 et 5.000.000. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets et demandes de brevet DE 2.330.956, FR 1.222.944, FR 1.564.110, FR 1.580.545, FR 2.198.719, FR 2.265.782, FR 2.265.781, FR 2.350.384, FR 2.357.241, FR 2.439.798, GB 839.805, LU 75370, LU 75371,
15 US 2.047.398, US 2.723.248, US 2.102.113 et US 4.128.631. Ils sont notamment choisis parmi les produits commercialisés sous les dénominations VERSICOL® E ou K par la société ALLIED COLLOID, AMERHOLD® DR 25 par la société AMERCHOL, QUADRAMER® par la Société AMERICAN
CYANAMID, ARISTOFLEX® A, LUVIFLEX® VBM 70, LUVIMER® 100 P ou
20 MAEX ou MAE, ULTRAHOLD® et ULTRAHOLD® STRONG par la société BASF, COSMEDIA® POLYMER HSP 1180 par la société HENKEL, RETEN® 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES; ACRYLIDONE® LM, GANTREZ® AN ou ES et AVANTAGE® CP par la société ISP, Flexan® 500, Flexan® 130 et RESINES 28-29-30, 26-13-14 ou 28-13-10 par la société NATIONAL STARCH,
25 ACUDYNE® 255 par la société ROHM & HAAS, EUDRAGIT® L par la société ROHM PHARMA et STEPANHOLD® EXTRA par la société STEPAN, ou le copolymère acide crotonique / acétate de vinyle / t.butylbenzoate de vinyle de la société CHIMEX.

Les polymères fixants amphotères utilisables conformément à
30 l'invention sont notamment décrits dans les brevets FR 1 400 366 et US 3 836 537. Ils sont notamment choisis parmi les produits désignés par la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) Octylacrylamide / acrylates /

butylaminoethylmethacrylate copolymer et ceux commercialisés sous les dénominations AMPHOMER®, AMHOMER® LV 71 ou LOVOCRYL® 47 par la société NATIONAL STARCH, DIAFORMER® Z301 par la société SANDOZ et EVALSAN® par la société JAN DEKKER

5 Les matériaux conditionneurs utiles selon l'invention sont essentiellement constitués par les matériaux conditionneurs usuels en cosmétique. Il sont notamment choisis parmi les agents tensio-actifs cationiques, les polymères anioniques ou non ioniques ou cationiques ou amphotères, les protéines, les hydrolysats de protéines, les céramides, les
10 pseudocéramides, les acides gras à chaînes linéaires ou ramifiées en C₁₆-C₄₀ tels que l'acide méthyl-18 eicosanoïque, les silicones linéaires ou ramifiées, organomodifiées ou non, volatiles ou non volatiles, solubles et insolubles dans le milieu et leurs mélanges.

Les agents conditionneurs de type polymères cationiques utiles
15 selon l'invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans les demandes de brevet EP 0 337 354, FR 2 270 846, FR 2 383 660, FR 2 598 611, FR 2 470 596 et FR 2 519 863. Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la
20 présente invention, on préfère mettre en oeuvre les dérivés d'éther de cellulose quaternaires tels que les produits commercialisés sous la dénomination JR 400® par la société UNION CARBIDE CORPORATION, ou sous la dénomination CELQUAT® L 200 par la société NATIONAL STARCH, les cyclopolymères, en particulier les homopolymères de sel de
25 diallyldiméthylammonium et les copolymères de sel de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide en particulier les chlorures, commercialisés sous les dénominations MERQUAT® 100, MERQUAT® 550 et MERQUAT® S par la société MERCK, les polysaccharides cationiques et plus particulièrement les gommes de guar modifiées par du chlorure de 2,3-
30 époxypropyl triméthylammonium commercialisées par exemple sous la dénomination JAGUAR C13S® par la société MEYHALL.

Parmi les agents de renfort de brillance, on peut citer les silicones

arylées non volatiles, en particulier les polyalkylarylsiloxanes telles que Silicone phénylée commercialisée sous la dénomination DC 556 par la société DOW CORNING - Diphényldiméthicone commercialisée sous la dénomination MIRASIL® DPDM par la société RHONE POULENC.

5 Parmi les agents de coloration capillaire, on peut citer en particulier les agents de coloration directe. Parmi ceux classiquement utilisés, on peut citer des colorants nitrés benzéniques, tels que les nitrophénylènediamines, les nitrodiphénylamines, les nitroanilines, les éthers de phénol nitrés ou les nitrophénols, des nitropyridines, des colorants
10 anthraquinoniques, mono- ou di-azoïques, triarylméthaniques, aziniques, acridiniques et xanthéniques ou encore des colorants métallifères. Ces agents de coloration directe, sous forme de base ou salifiée, sont généralement présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller d'environ 0,001 à environ 10%, et de préférence d'environ 0,05 à environ
15 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention est de préférence destinée à être vaporisée.

La présente invention concerne donc également un dispositif constitué par un récipient contenant une composition telle que définie ci-dessus
20 et un moyen de distribution de ladite composition.

On pourra distinguer selon l'invention des dispositifs de type flacons pompes, pour lesquels le moyen de distribution de la composition cosmétique est une pompe et les dispositifs aérosols pour lesquels la composition cosmétique comprend en outre une quantité appropriée de
25 propulseur, la distribution du produit étant assurée par un système approprié de valve de distribution commandée par une tête de distribution, elle même comprenant une buse par laquelle la composition aérosol est vaporisée.

Le propulseur est constitué par les gaz comprimés ou liquéfiés usuellement employés pour la préparation de compositions aérosols. On
30 emploiera de manière préférentielle l'air, le gaz carbonique ou l'azote comprimés, ou encore un gaz soluble ou non dans la composition tel que le diméthyl éther, les hydrocarbures halogénés ou non et leurs mélanges.

La quantité de propulseur dans la composition cosmétique sera suffisante pour permettre la distribution de la composition. Elle sera de manière avantageuse comprise entre 20 et 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

5 La présente invention concerne également l'utilisation cosmétique d'une composition telle que définie ci-dessus.

Elle concerne enfin un procédé de traitement cosmétique de la peau, des muqueuses ou des phanères dans lequel on applique la composition telle que définie ci-dessus sur la peau, les muqueuses ou les phanères. De
10 manière préférentielle, la composition est appliquée au moyen du dispositif selon l'invention.

Les exemples ci-après permettent d'illustrer l'invention, sans toutefois en limiter la portée. Les pourcentages des constituants des différentes compositions en exemples sont exprimés en poids par rapport au poids total de
15 la composition. L'expression « ma » signifie matière active.

Exemple 1 Préparation d'un oligomère copolyester téréphtalique

Dans un réacteur en acier inoxydable de 7,5 litres, muni d'un agitateur à ancre tournant à 80 tr/mn relié à un couplemètre KYOWA, d'une
20 double enveloppe pour la circulation d'un liquide caloporteur et d'une colonne à distiller régulée par une électrovanne on introduit :

- 11,47 moles de téréphtalate de diméthyle
 - 2,53 moles de diméthyl-5 sulfonate de sodium
 - 39,16 moles d'éthylène glycol
 - 25 - 54 ppm en poids de titane, sous forme d'aminotriéthanolate de titane
- comme catalyseur et agent limiteur d'éthérification.

Le mélange est préchauffé à 180°C. Il est ensuite porté jusqu'à la température de 220°C en environ 130 minutes, pour distiller plus de 90% de la quantité théorique de méthanol.

30 Le mélange réactionnel est ensuite amené à 230°C en 30 minutes. Lorsque la masse réactionnelle a atteint cette température, on introduit en 60 minutes, toujours à 230°C, une suspension dont la composition

est la suivante :

- 0,5 mole d'acide isophtalique
- 2,36 moles d'acide téréphtalique
- 8 moles d'éthylène glycol

5 La masse réactionnelle est alors amenée à la température de 250°C en 60 minutes.

Pendant la période d'introduction du mélange et pendant la période de chauffage jusqu'à 250°C, on distille un mélange d'eau et d'éthylène glycol sans rétrogradation.

10 Le mélange réactionnel est ensuite transféré dans un autoclave préchauffé à 250°C puis mis sous pression réduite de 100 millibar en 22 minutes. Après 2 minutes dans ces conditions de température et de pression, la masse réactionnelle est coulée et refroidie.

15 Le copolyester obtenu présente les caractéristiques structurales décrites au tableau 1 ci-après, dans lequel:

* "% molaire des motifs diacides" correspond à la teneur, en %, de chaque diacide ou diester mise en oeuvre par rapport à l'ensemble des diacides ou diesters mis en oeuvre.

20 "Tp" signifie : motif téréphtalique

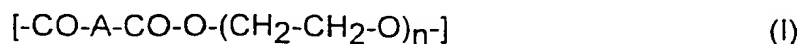
"Ip" signifie : motif isophtalique

"Slp" signifie : motif sulfoisophtalique

* Les caractéristiques de la partie "glycol" des copolyesters sont obtenues par méthanolyse des produits à 190°C pendant 16 heures suivies d'une analyse
25 par la technique de chromatographie en phase vapeur et dosage par étalonnage interne.

- "% molaire des motifs diols" correspond à la teneur, en %, des motifs oxyéthylène "G", des motifs di(oxyéthylène) "2G", des motifs tri(oxyéthylène) "3G" et des motifs tetra(oxyéthylène) "4G", par rapport à l'ensemble des motifs
30 diols.

* "%GT/S motifs" correspond au % molaire des motifs de formule (I)



où A est 1,4 phénylène et $n=1$

par rapport à l'ensemble des motifs de formule (I)

où A est 1,4 phénylène, sulfo1,3 phénylène et éventuellement 1,3 phénylène et

n va de 1 à 4

"%GT/S motifs" se calcule par la formule suivante :

$$\%GT/S \text{ motifs} = (\% \text{ molaire de motifs Tp}) \times (\% \text{ molaire de motifs G}) / 100$$

* La masse molaire des polyesters (Mw) est déterminée par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans le DMAc/LiBr à 100%, les résultats sont données en équivalents polystyrène.

% molaire des motifs diacides	
Tp	82
Ip	3
Slp	15
%GT/S motifs	46,5
% molaire des motifs diols	
G	56,8
2G	30,7
3G	10
4G	2,5
Mw	8 000

Exemple 2 Profil rhéologique d'un gel à 8 % de l'oligomère de l'exemple 1

On prépare un gel aqueux en mélangeant à froid 8 % d'oligomère de l'exemple 1 et le complément à 100 % d'eau déminéralisée. Le gel fluide obtenu est coulé dans un moule et laissé reposer 24 heures. Après prise en masse, on mesure le profil rhéologique du gel obtenu:

Viscosité initiale V_0 : 30 000 Pa.s

Contrainte de cisaillement C_1 : 80 Pa

Viscosité V_2 a une contrainte C_2 de 105 Pa: 30 Pa.s.

Exemple 3 Spray de coiffage en flacon pompe

On reprend le mode opératoire de l'exemple 2 avec les
5 constituants suivants:

Oligomère de l'exemple 1	5 %	ma
Copolymère PVP/PA (65/35)	2 %	ma
Eau	qsp	100 %

Le gel obtenu est ensuite conditionné dans un dispositif constitué par un récipient et un moyen de diffusion de type pompe vendu par la société COSTER sous la référence MS P 200 Buse V06203.

La composition est diffusée sans difficulté par vaporisation pour
10 être appliquée sur les cheveux.

Exemple 4 Spray de conditionneur en flacon pompe

On reprend le mode opératoire de l'exemple 2 avec les constituants suivants:

Oligomère de l'exemple 1	5 %	ma
Polyquaternium 4 (commercialisé sous la dénomination Celquat® L200 par la société NATIONAL STARCH)	2 %	ma
Eau	qsp	100 %

15 Le gel obtenu est ensuite conditionné dans un dispositif constitué par un récipient et un moyen de diffusion de type pompe vendu par la société COSTER sous la référence MS P 200 Buse V06203.

La composition est diffusée sans difficulté par vaporisation pour
être appliquée sur les cheveux.

Exemple 5 Spray de conditionneur en flacon pompe

On reprend le mode opératoire de l'exemple 2 avec les constituants suivants:

Oligomère de l'exemple 1	5 %	ma
--------------------------	-----	----

Polyaminosiloxane (commercialisée sous la
dénomination DC 939 par la société DOW
CORNING) 2 % ma
Eau qsp 100 %

Le gel obtenu est ensuite conditionné dans un dispositif constitué
par un récipient et un moyen de diffusion de type pompe vendu par la société
COSTER sous la référence MS P 200 Buse V06203.

La composition est diffusée sans difficulté par vaporisation pour
5 être appliquée sur les cheveux.

Exemple 6 Spray aérosol

On reprend le mode opératoire de l'exemple 2 avec les
constituants suivants:

Oligomère de l'exemple 1 5 % ma
Eau déminéralisée 67 %
Diméthyl éther qsp 100 %

10 Le gel obtenu est ensuite conditionné dans un dispositif constitué
par un récipient et un moyen de diffusion de type aérosol, lui même constitué
par une valve référence C21326002 de la société PRECISION et un bouton
poussoir référence 31696440AD87 de la société PRECISION.

La composition est diffusée sans difficulté par vaporisation pour
15 être appliquée sur les cheveux.

REVENDEICATIONS

1. Composition topique constituée par un gel aqueux comprenant un matériau gélifiant hydrophile, le dit gel présentant le profil rhéologique suivant:

- une viscosité initiale V_0 comprise entre 3000 et 50000 Pa.s, la dite viscosité initiale V_0 étant stable jusqu'à une contrainte de cisaillement C_1 ,
- une viscosité V_2 après cisaillement à une contrainte C_2 pour laquelle le rapport V_0/V_2 est supérieur ou égal à 1000,
- la différence C_2-C_1 étant inférieure ou égale à 100 Pa.

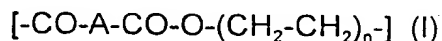
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le gel présente une viscosité V_1 mesurée à la containte de cisaillement C_1 , le rapport V_0/V_1 étant inférieur ou égal à 2.

3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que la contrainte de cisaillement C_1 est supérieure ou égale à 50 Pa.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les chutes de viscosité induites par le cisaillement sur le gel ne sont pas immédiatement réversibles.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le matériau gélifiant hydrophile est un polymère gélifiant hydrophile.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le polymère gélifiant hydrophile est un oligomère copolyester terephthalique hydrosoluble ou hydrodispersable comprenant essentiellement des motifs répétitifs dicarboxylates de formule (I):



dans laquelle

A représente un groupement 1,4-phénylène, sulfo-1,3-phénylène et éventuellement 1,3-phénylène,

n va de 1 à 4,

au moins 35 % en mole, préférentiellement au moins 40 % en mole, plus préférentiellement entre 40 et 90 % en mole desdits motifs de formule (I) étant des motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement 1,4-phénylène et n est égal à 1,

au moins 7 % en mole, préférentiellement au moins 10 % en mole, plus préférentiellement entre 10 % et 25 % en mole desdits motifs de formule (I) étant des motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement sulfo-1,3-phénylène,

5 l'oligomère copolyester pouvant comprendre éventuellement jusqu'à 20 % en mole, de préférence jusqu'à 5 % en mole de motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement 1,3-phénylène, et

la masse moléculaire en poids dudit oligomère copolyester étant inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000.

10 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'oligomère copolyester a une masse moléculaire en poids comprise entre 5 000 et 14 000, plus préférentiellement comprise entre 8 000 et 10 000.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 0,5 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition de matériau gélifiant hydrophile, plus préférentiellement entre 2 et 15 10 % en poids.

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition capillaire.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle 20 comprend un matériau fixant et/ou un matériau conditionneur et/ou des actifs pour le soin des cheveux et/ou des agents de renfort de brillance et/ou des agents de coloration des capillaire.

11. Dispositif constitué par un récipient contenant une composition selon l'une des revendications 1 à 10 et un moyen de distribution de ladite 25 composition.

12 Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que le moyen de distribution de la composition cosmétique est une pompe.

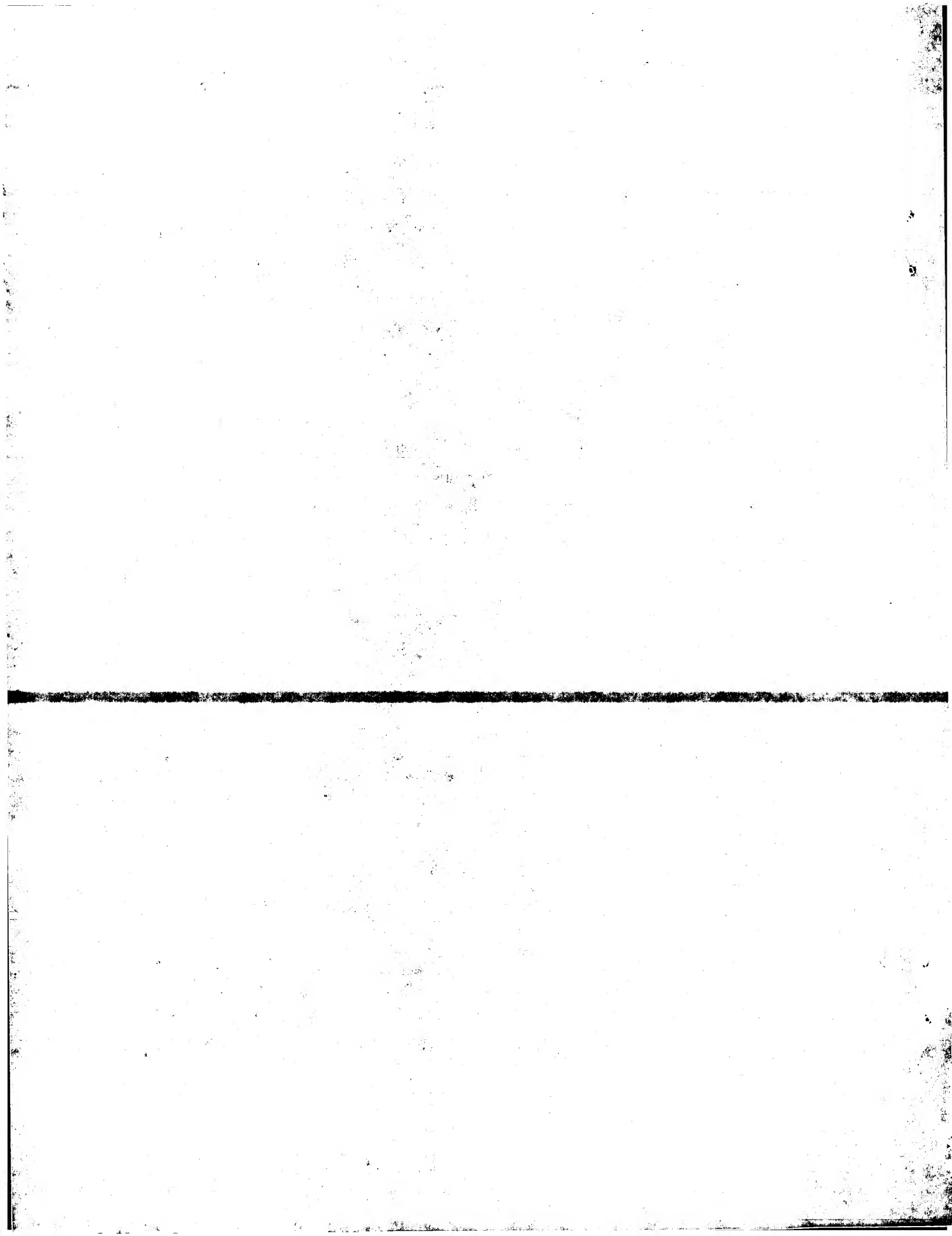
13. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que la composition cosmétique comprend en outre une quantité appropriée de 30 propulseur, la distribution du produit étant assurée par un système approprié de valve de distribution commandée par une tête de distribution, elle même comprenant une buse par laquelle la composition aérosol est vaporisée.

14. Dispositif selon la revendication 13, caractérisé en ce que le propulseur est constitué par un gaz comprimé ou liquéfié, en particulier choisi parmi l'air, le gaz carbonique ou l'azote comprimés, ou encore un gaz soluble ou non dans la composition tel que le diméthyl éther, les hydrocarbures halogénés ou non et leurs mélanges.

15. Dispositif selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que la quantité de propulseur est comprise entre 20 et 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

16. Procédé de traitement cosmétique de la peau, des muqueuses ou des phanères dans lequel on applique la composition selon l'une des revendications 1 à 10 sur la peau, les muqueuses ou les phanères.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on applique la composition au moyen d'un dispositif selon l'une des revendications 11 à 15.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In .ational Application No

PCT/FR 98/00423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/06 A61K7/48

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 33436 A (EASTMAN CHEM CO) 14 December 1995 see the whole document ---	1-17
A	WO 95 33437 A (EASTMAN CHEM CO) 14 December 1995 see the whole document ---	1-17
A	WO 95 00105 A (EASTMAN CHEM CO) 5 January 1995 see the whole document ---	1-17
A	US 4 300 580 A (O'NEILL GEORGE J ET AL) 17 November 1981 see the whole document ---	1-17
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 August 1998

Date of mailing of the international search report

18/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In .ational Application No

PCT/FR 98/00423

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 551 748 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 21 July 1993 see the whole document -----	1-17
A	EP 0 551 749 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 21 July 1993 see the whole document -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00423

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9533436 A	14-12-1995	US 5662893 A	02-09-1997
		AU 2553895 A	04-01-1996
		CA 2191606 A	14-12-1995
		CN 1156959 A	13-08-1997
		EP 0754025 A	22-01-1997
		JP 10501226 T	03-02-1998
WO 9533437 A	14-12-1995	US 5674479 A	07-10-1997
		AU 2594295 A	04-01-1996
		CA 2190746 A	14-12-1995
		CN 1149825 A	14-05-1997
		EP 0762866 A	19-03-1997
		JP 10501227 T	03-02-1998
WO 9500105 A	05-01-1995	AU 671924 B	12-09-1996
		AU 7172094 A	17-01-1995
		CA 2165991 A	05-01-1995
		DE 69405745 D	23-10-1997
		DE 69405745 T	08-01-1998
		EP 0705093 A	10-04-1996
		JP 8511803 T	10-12-1996
		US 5662893 A	02-09-1997
		US 5674479 A	07-10-1997
		US 5660816 A	26-08-1997
US 4300580 A	17-11-1981	NONE	
EP 0551748 A	21-07-1993	US 5266308 A	30-11-1993
		AT 156007 T	15-08-1997
		AU 666687 B	22-02-1996
		AU 3029892 A	24-06-1993
		BR 9205093 A	22-06-1993
		CA 2085640 A,C	21-06-1993
		DE 69221282 D	04-09-1997
		DE 69221282 T	22-01-1998
		ES 2104858 T	16-10-1997
		JP 2073323 C	25-07-1996
		JP 5255051 A	05-10-1993
		JP 7094371 B	11-10-1995
		KR 9611566 B	24-08-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00423

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0551748 A		ZA 9209852 A	20-06-1994
EP 0551749 A	21-07-1993	AT 156697 T	15-08-1997
		AU 652303 B	18-08-1994
		AU 3030092 A	24-06-1993
		BR 9205094 A	22-06-1993
		CA 2085641 A	21-06-1993
		DE 69221600 D	18-09-1997
		DE 69221600 T	18-12-1997
		ES 2104859 T	16-10-1997
		JP 2571744 B	16-01-1997
		JP 5255050 A	05-10-1993
		KR 9616191 B	06-12-1996
		ZA 9209853 A	20-06-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D Inde internationale No

PCT/FR 98/00423

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/06 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie ^o	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 95 33436 A (EASTMAN CHEM CO) 14 décembre 1995 voir le document en entier ---	1-17
A	WO 95 33437 A (EASTMAN CHEM CO) 14 décembre 1995 voir le document en entier ---	1-17
A	WO 95 00105 A (EASTMAN CHEM CO) 5 janvier 1995 voir le document en entier ---	1-17
A	US 4 300 580 A (O'NEILL GEORGE J ET AL) 17 novembre 1981 voir le document en entier ---	1-17
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

^o Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 août 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/08/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C. demande internationale No

PCT/FR 98/00423

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 551 748 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 21 juillet 1993 voir le document en entier ---	1-17
A	EP 0 551 749 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 21 juillet 1993 voir le document en entier -----	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D. .nde Internationale No

PCT/FR 98/00423

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9533436 A	14-12-1995	US 5662893 A	02-09-1997
		AU 2553895 A	04-01-1996
		CA 2191606 A	14-12-1995
		CN 1156959 A	13-08-1997
		EP 0754025 A	22-01-1997
		JP 10501226 T	03-02-1998
WO 9533437 A	14-12-1995	US 5674479 A	07-10-1997
		AU 2594295 A	04-01-1996
		CA 2190746 A	14-12-1995
		CN 1149825 A	14-05-1997
		EP 0762866 A	19-03-1997
		JP 10501227 T	03-02-1998
WO 9500105 A	05-01-1995	AU 671924 B	12-09-1996
		AU 7172094 A	17-01-1995
		CA 2165991 A	05-01-1995
		DE 69405745 D	23-10-1997
		DE 69405745 T	08-01-1998
		EP 0705093 A	10-04-1996
		JP 8511803 T	10-12-1996
		US 5662893 A	02-09-1997
		US 5674479 A	07-10-1997
		US 5660816 A	26-08-1997
US 4300580 A	17-11-1981	AUCUN	
EP 0551748 A	21-07-1993	US 5266308 A	30-11-1993
		AT 156007 T	15-08-1997
		AU 666687 B	22-02-1996
		AU 3029892 A	24-06-1993
		BR 9205093 A	22-06-1993
		CA 2085640 A,C	21-06-1993
		DE 69221282 D	04-09-1997
		DE 69221282 T	22-01-1998
		ES 2104858 T	16-10-1997
		JP 2073323 C	25-07-1996
		JP 5255051 A	05-10-1993
		JP 7094371 B	11-10-1995
		KR 9611566 B	24-08-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Classe internationale No

PCT/FR 98/00423

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0551748 A		ZA 9209852 A	20-06-1994
EP 0551749 A	21-07-1993	AT 156697 T	15-08-1997
		AU 652303 B	18-08-1994
		AU 3030092 A	24-06-1993
		BR 9205094 A	22-06-1993
		CA 2085641 A	21-06-1993
		DE 69221600 D	18-09-1997
		DE 69221600 T	18-12-1997
		ES 2104859 T	16-10-1997
		JP 2571744 B	16-01-1997
		JP 5255050 A	05-10-1993
		KR 9616191 B	06-12-1996
		ZA 9209853 A	20-06-1994